

## LAMINATED STRUCTURE, POWDERY RAW MATERIAL FOR THE SAME AND PIEZOELECTRIC ACTUATOR

Patent Number: JP2000328223  
Publication date: 2000-11-28  
Inventor(s): AKIYAMA ZENICHI; AKETO JUN  
Applicant(s): AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL;; RICOH CO LTD  
Requested Patent: JP2000328223  
Application Number: JP19990144337 19990525  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C23C4/12; B41J2/045; B41J2/055; C04B35/49; C23C4/10; C23C28/04; H01L41/08; H01L41/187  
EC Classification:  
Equivalents:

---

### Abstract

---

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a thick film having good piezoelectric characteristics, which is obtained by forming the thick film comprising hardly sinterable fine particles on a base body by an aerosol gas jet deposition method.

**SOLUTION:** This laminated structure is constituted of a Si base body 11, an intermediate layer 12 which is provided on the Si base body 11 and has the ability to prevent the reaction with lead atom and a piezoelectric ceramics 13 which is provided on the intermediate layer 12 and contains lead. The piezoelectric ceramic layer 13 is formed by an aerosol gas jet deposition method which is comprised of spraying an ultrafine particle material onto the Si base body 11 through a nozzle and depositing the ultra-fine particle material to form a fine formed material. Especially, when the Si base body is used and the thick film of the lead piezoelectric material 13 is formed by the aerosol gas jet deposition method on the Si base body, the intermediate layer 12 is interposed in order to inhibit the reaction of lead atom.

---

Data supplied from the [esp@cenet](mailto:esp@cenet) database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-328223

(P2000-328223A)

(43) 公開日 平成12年11月28日 (2000.11.28)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト* (参考)
C 2 3 C	4/12	C 2 3 C 4/12	2 C 0 5 7
B 4 1 J	2/045	C 0 4 B 35/49	R 4 G 0 3 1
	2/055		T 4 K 0 2 9
C 0 4 B	35/49		S 4 K 0 3 1
		C 2 3 C 4/10	4 K 0 4 4
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 14 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平11-144337

(22) 出願日 平成11年5月25日 (1999.5.25)

(71) 出願人 000001144

工業技術院長

東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

(74) 上記1名の復代理人 100079843

弁理士 高野 明近 (外3名)

(71) 出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(74) 上記1名の代理人 100079843

弁理士 高野 明近 (外2名)

(72) 発明者 秋山 善一

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

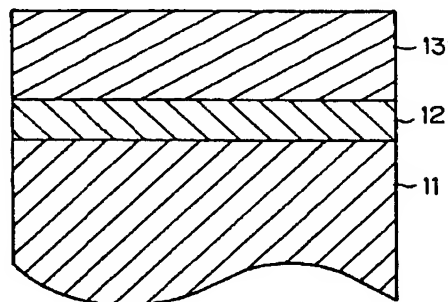
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 積層構造体及びその原料粉、及び、圧電アクチュエータ

(57) 【要約】

【課題】 エアロゾルガスジェットデポジション法により、基体上に難焼結性微粒子の厚膜を形成することにより、良好な圧電特性を有する厚膜を提供する。

【解決手段】 Si基体11と、該Si基体11の上に鉛原子に対する反応阻止機能を有する中間層12と、該中間層12の上に鉛を含む圧電セラミックス13とで積層構造体を構成する。圧電セラミックス13の膜は、超微粒子材料をノズルを通して前記Si基体11上に噴射、堆積させて微細形状物を形成する、エアロゾルガスジェットデポジション法により形成されている。特に、Si基体を用い、エアロゾルガスジェットデポジション法にて鉛系圧電材料13の厚膜を形成する際の鉛元素の反応を阻止する中間層12を配置させる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 Si基体と、該Si基体の上に鉛原子に対する反応阻止機能を有する中間層と、該中間層の上に鉛を含む圧電セラミックスとからなる積層構造体で、前記圧電セラミックスの膜は、超微粒子材料をノズルを通して前記Si基体上に噴射、堆積させて微細形状物を形成する、エアロゾルガスジェットデポジション法により形成されていることを特徴とする積層構造体。

【請求項2】 前記反応阻止機能を有する中間層が金属材料もしくは／または酸化物材料からなり、単層または複数層から構成されていることを特徴とする請求項1記載の積層構造体。

【請求項3】 前記中間層を構成する少なくとも1つの膜が誘電性酸化物や白金と白金族元素からなる合金膜群から選ばれることを特徴とする請求項1または2記載の積層構造体。

【請求項4】 エアロゾルガスジェットデポジションにより形成される鉛系圧電セラミックスの原料粉が1 $\mu$ m以下の微粒子からなり、かつ、焼結助剤を担持していることを特徴とするエアロゾルガスジェットデポジション用原料粉。

【請求項5】 前記微粒子は水熱合成法から作製された粉体であり、かつ焼結助剤として構成される担持元素のうち、少なくとも1つまたは複数は液相法により形成され、その担持量が鉛系圧電セラミックス粉に対し重量比で4wt%以下で担持されていることを特徴とする請求項4記載のエアロゾルガスジェットデポジション原料粉。

【請求項6】 前記焼結助剤として、Ge, Si, Li, Bi, B, Pbの元素の中から少なくとも1種以上の元素が用いられることを特徴とする請求項4記載の原料粉。

【請求項7】 鉛系圧電セラミックス堆積膜の組成は、主たる化学組成が $PbZrO_3$ ,  $PbTiO_3$ の2元系固溶体からなるもの、もしくは／または第3成分として $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ ,  $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ ,  $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ の中から少なくとも1つ以上を含む3元系以上の成分を含み、かつ膜中に請求項6記載の助剤元素を含むことを特徴とする鉛系圧電セラミックス堆積膜組成。

【請求項8】 鉛系圧電セラミックスの膜からなる積層体において、該積層体はSi基体を加工することにより形成されることを特徴とする請求項1乃至7のいずれかに記載の圧電アクチュエータ。

【請求項9】 請求項8に記載のアクチュエータに、液滴を噴射するノズルと、供給タンクから前記ノズルまで液体を導く流路とからなる部位を付加し、前記ノズルから電気信号に応じて液滴を噴射させることを特徴とするインクジェットプリンターヘッド。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、圧電セラミックスの膜形成技術、より詳細には、圧電アクチュエータ、インクジェットプリンター等に用いるインクジェットヘッド、プリンターヘッドを製作するための積層構造体、そのための中間層、原料粉、原料粉焼結助剤、鉛系圧電セラミックス堆積膜組成に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、厚膜アクチュエータの応用としてインクジェットプリンターに使用されるプリンターヘッドのアクチュエータとして加圧室壁に設けた圧電膜の変位によって、その加圧室の体積を変化させるようにしたものがある。

【0003】特開平6-40035号公報には、加圧液室をグリーンシートにて積層形成し、一体焼成することにより、接着剤を使用せずに加圧液室を作製し、その後、スクリーン印刷などの手法により圧電素子を配置させることにより、生産性に優れた圧電／電歪アクチュエータが実現されることが提示されている。この関連発明として、特開平7-148921号公報には、ノズルピッチが36dpi(dotper inch)相当のヘッドが示されている。今後は更に高画質、印字速度の高速化の要請により、ヘッドの集積度(ノズルピッチ)の高いものが実現されていくものと予想される。

【0004】しかし、セラミックス基体を用いた場合には、加工法の制約により微細化は困難である。例えば、前記特開平7-148921号公報に記載の発明では、3種のセラミックスグリーンシートを用いてインク液室を構成している。すなわち、第1のシートにはノズル、流体抵抗部連結用の孔加工を施したシートが、第2のシートには液室用の長孔加工を施したシートが、第3のシートには振動板に相当する10 $\mu$ m程度の薄いシートが用いられ、これらを熱圧着、焼成することにより形成している。セラミックスグリーンシートの開孔加工は、打ち抜き法などの手法で行われ、この方法による最小加工寸法は直径100 $\mu$ m程度であると認識されている。また、第3のシートは圧電体の撓み振動が板厚の3乗に反比例することにより、薄いことが要求されるが、グリーンシートの機械的強度、ハンドリング性から10 $\mu$ m乃至は9 $\mu$ mが限界であり、高効率な撓み振動を得るための振動板の薄層化の要請には応えられない。更に、グリーンシートは焼成により一体形成されるものの、セラミックスの焼成収縮による総長さの寸法再現性は、現状では0.5%以下に抑えることができず、総合的に、この技術の限界を判断すると、90dpiが限界であると見込まれる。

【0005】一方、 $Si_3$ 基体を用いれば異方性エッチングなどの手法により、加工法の制約も軽減され、結果として高集積化が可能である。例えば、特開平8-25631号公報に示されるように、結晶方位(110)のS

i 単結晶基板を用いることで180dpi相当の加工がなされている。Siは結晶方位により溶解速度に異方向性を有することから、この種の加工が可能であり、また、振動板の厚さ制御はエッチング処理時間の制御、または、異種材料の堆積膜厚さ制御により10 $\mu$ m以下の加工が容易にできる。更に、セラミックスにおける焼成収縮を伴わないため、総長さ寸法の寸法再現性はホトファブリケーションに対応し、これらは半導体製造装置などの加工例からも容易に分かるが、6インチ長さに対し $\pm 1\mu$ mの範囲で加工でき、従って、Si基板を用いることは飛躍的な加工精度の向上をもたらす。

【0006】上述のような素子の実現にあたっては、Si基体上に圧電膜厚膜作製が必要になる。現在報告されているものは、メッキ、スクリーン印刷等の手法であるが、いずれの場合も1000℃程度の加熱処理を必要とし、圧電セラミックス成分である鉛原子が反応し、良好な圧電膜は得られていない。鉛原子と、Siの反応は400℃程の焼結温度と比較して、十分低い低温であっても、反応は進行する。一般に、大気中での熱処理においては、鉛原子の酸化、酸素原子のSiへの反応により、500℃にて融点を持つ鉛ガラスの形成が行われる。この状態で更に焼結温度まで昇温させた場合、生成した鉛ガラスの溶解はもとより、蒸発が生じ、Si基体の空洞化が発生する。また、鉛系圧電体は、ガラス化が進行し、圧電性を有する結晶構造の形成が行われず、結果として、圧電性は示さなくなる。

【0007】上述のような状況の中で、エアロゾルガスジェットデポジション法が、比較的低温で厚膜作製できる候補として検討されてきた。エアロゾルガスジェットデポジション法は、機能を保持した微粒子をガス中に混合してエアロゾル状にし、そのエアロゾルをノズルから噴射して基体上に堆積して厚膜を得る方法であり、特開平2-16379号公報、特開平6-57413号公報や、応用物理、54(1985)687などに記載されている。機能性粒子とは磁性体粉、金属粉、チタニア、アルミナ等の単純酸化物や、チタン酸バリウム、ジルコン酸チタン酸鉛等の複合酸化物であり、その用途は、磁気記録媒体、印刷回路基板の配線、光触媒、紫外線吸収膜、誘電体、圧電体応用が挙げられる。この方式の利点は、比較的容易にパターン化された厚膜を形成することができ、従来の写真製版やエッチング等の工程を必要としないことにある。

【0008】このエアロゾルガスジェットデポジション法による膜形成は亜音速にまで加速された粒子が基板に衝突することで、運動エネルギーが熱エネルギーに変換され、この熱エネルギーにより粒子同士が一体化する原理に基づいている。このエアロゾルガスジェットデポジション法は一般に、ノズルから粒子を噴射しているため、基体をx、y軸に移動させることで直接描画が可能である。また、ノズルと基体の間に金属製のスリット(単に

メタルマスクと呼ぶ)を配置させることにより、更なる微細形状の加工もなされる。これらの技術は、例えば、特開平6-128728号公報、特開平10-202171号公報にガスデポジション装置として知られている。

【0009】前述の粒子の一体化は変換された熱エネルギーにより実行されるので、融点の比較的低いAlやCu等の単純金属は、厚膜形成され基板配線などに容易に供されている。また、磁性体粉のFe-COでは磁性特性が合金化度、均一性等に依存するため、若干の困難さはあったものの、原料粉の超微粒子化や均質化により、記録媒体として良い特性が得られつつある。

【0010】セラミックス材料においてはその融点が高いため、粒子の一体化は困難である。チタニア光触媒のように、表面反応により性能が決定される場合には、微粒子が基体上に均一に付着している方が比表面積が稼げるため好ましく、また、紫外線吸収を目的とした場合も、同様に、セラミックス膜の緻密化、または、一体化は要求されず、現状の仕様を満たしている。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】しかし、誘電特性、圧電特性は、機能を有する微粒子材(組成など)の他に、組織構造が特性を大きく変化させてしまう。これらセラミックスを作製する場合、一般には、粒子の焼結により一体化され、その温度はチタン酸バリウム誘電体材料では1300℃、ジルコン酸チタン酸鉛では1100~1250℃にて焼結がなされている。従って、処理温度は前述のAl、Cu金属材料の持つ融点より遙かに高く、粒子の一体化は困難である。

【0012】一体化が不十分な場合、すなわち、粒子-粒子間が空隙をもって堆積されている状態(連続性に劣る)の問題点は、誘電体においては誘電率の低下をもたらす。また、圧電体では、同様に誘電率の減少、弾性コンプライアンスの増加、電気機械結合係数の低下になり、これらは圧電定数の関数として示され、特に、アクチュエータとして応用する際の圧電定数の減少を招き、早急に解決が望まれる課題である。

【0013】この解決の試みとして、Jpn. J. Appl. Phys. 36(1997)1159では、水熱合成法により作製した超微粒子を用い、更に噴射時の基板温度を700℃に加熱した状態で、ジルコン酸チタン酸鉛厚膜を作製している。しかし、誘電率、圧電特性はバルクセラミックスの半分にしか達していない。

【0014】本発明の第1の目的は、エアロゾルガスジェットデポジション法により、基体上に難焼結性微粒子の厚膜を形成することにより、特に、請求項1の発明は、良好な圧電特性を有する厚膜を提供することを目的とするものである。

【0015】また、この構造体の応用としてアクチュエータが挙げられる。近年、厚膜アクチュエータの応用と

してインクジェットプリンタに使用されるプリンターヘッドのアクチュエータとして加圧室壁に設けた圧電膜の変位によって、その加圧室の体積を変化させるようにしたもの知られている。

【0016】特開平6-40035号公報には、加圧液室をグリーンシートにて積層形成して一体焼成することにより、接着剤を使用せずに加圧液室を作製し、その後、スクリーン印刷などの手法により圧電素子を配置させることにより、生産性に優れた圧電／電歪アクチュエータが実現されることが提示されている。この関連発明として、特開平7-148921号公報には、ノズルピッチが36 d p i 相当のヘッドが示されている。今後は、更に高画質、印字速度の高速化の要請により、ヘッドの集積度（ノズルピッチ）の高いものが実現されていくものと予想される。しかしセラミックス基体を用いた場合には、加工法の制約により微細化は困難である。一方、Si基体は異方性エッチングなどの手法により、加工法の制約も軽減され、結果として高集積化が可能である。

【0017】特開平8-230181号公報、特開平8-267763号公報には、ガスジェットデポジション法により形成された圧電ユニットをインク室を形成するところのキャビティ板または振動板に、この圧電ユニットを接着して構成されるインクジェットヘッドが提示されている。しかし、このような構成においては以下の不具合を生じる。圧電ユニットの撓み振動変位量（ $u$ ）は、キャビティ板ピッチで決定される振動板の幅を（ $L$ ）、振動板の厚さを（ $t$ ）とした時、 $u \propto L^4 / t^3$  の関係で示される。インク吐出効率を高めるには振動板部位を薄くすることが原理上必須であり、このことは他の特許公報ならびに本発明者等の実験により10  $\mu$  m以下の厚さが妥当であった。すなわち、圧電ユニットを形成する基板には10  $\mu$  m相当の極薄板が要求される。このような形状においては機械的強度が低減し、その後の接着工程などにおける歩留りの低減が懸念される。

【0018】一方、本発明の圧電アクチュエータ、ならびにそのインクジェットヘッド構成においては、機械的強度の十分確保された、厚さ約300  $\mu$  mのSi基体上に、圧電膜を形成し、その後のエッチングによりキャビティ板相当部位を加工するため、接着の工程が発生せず、歩留りの低減は生じない。

【0019】従って、本発明の第2の目的は、微細加工の可能なSi基体上に圧電厚膜を形成することにより、特に、請求項2乃至9の発明は、その構造、ならびに、手法を提供するものである。

【0020】

【課題を解決するための手段】請求項1の発明は、Si基体と、該Si基体の上に鉛原子に対する反応阻止機能を有する中間層と、該中間層の上に鉛を含む圧電セラミ

ックスとからなる積層構造体で、前記圧電セラミックスの膜は、超微粒子材料をノズルを通して前記Si基体上に噴射、堆積させて微細形状物を形成する、エアロゾルガスジェットデポジション法により形成されていることを特徴とし、特に、Si基体を用い、エアロゾルガスジェットデポジション法にて鉛系圧電材料の厚膜を形成する際の鉛元素の反応を阻止する中間層を配置させる構造を提供するものである。

【0021】請求項2の発明は、請求項1の発明において、前記反応阻止機能を有する中間層が金属材料もしくは／または酸化物材料からなり、単層または複数層から構成されていることを特徴とし、特に、中間層が酸化物もしくは／または金属からなり、また、必要に応じて多数層の積層形態をもつことにより、良好に鉛反応を防止する中間層を提供するものである。

【0022】請求項3の発明は、請求項1または2の発明において、前記中間層を構成する少なくとも1つの膜が誘電性酸化物や白金と白金族元素からなる合金膜群から選ばれることを特徴とし、特に、アクチュエータの駆動用電極機能を兼ね備え、かつ、鉛反応を防ぐ最良の適正化を提供するものである。

【0023】請求項4の発明は、エアロゾルガスジェットデポジションにより形成される鉛系圧電セラミックスの原料粉が1  $\mu$  m以下の微粒子からなり、かつ、焼結助剤を担持していることを特徴とし、エアロゾルガスジェットデポジション法にて要求される粒子の最適化を行ったものである。

【0024】請求項5の発明は、請求項4の発明において、前記微粒子は、水熱合成法から作製された粉体であり、かつ焼結助剤として構成される担持元素のうち、少なくとも1つまたは複数は液相法により形成され、その担持量が鉛系圧電セラミックス粉に対し重量比で4 wt %以下で担持されていることを特徴とし、微粒子の作製法、及び、焼結助剤の添加の範囲を規定させ、好ましい原料粉を提供するものである。

【0025】請求項6の発明は、請求項4の発明において、前記焼結助剤として、Ge、Si、Li、Bi、B、Pbの元素の中から少なくとも1種以上の元素が用いられることを特徴とし、焼結助剤として最適な元素を提供するものである。

【0026】請求項7の発明は、鉛系圧電セラミックス堆積膜の組成は、主たる化学組成がPbZrO<sub>3</sub>、PbTiO<sub>3</sub>の2元系固溶体からなるもの、もしくは／または第3成分としてPb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>、Pb(Ni<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>、Pb(Zn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>の中から少なくとも1つ以上を含む3元系以上の成分を含み、かつ膜中に請求項6記載の助剤元素を含むことを特徴とし、圧電応用を想定し、圧電定数の高い鉛系セラミックス材料を限定したものである。

【0027】請求項8の発明は、請求項1乃至7のい

れかの発明において、鉛系圧電セラミックスの膜からなる積層体において、該積層体がSi基体を加工することにより形成されることを特徴とし、上述のようにして作製した厚膜積層体をアクチュエータに応用するものである。

【0028】請求項9の発明は、請求項8の発明における、アクチュエータに、液滴を噴射するノズルと、供給タンクから前記ノズルまで液体を導く流路とからなる部位を付加し、前記ノズルから電気信号に応じて液滴を噴射させることを特徴とし、インクジェットアクチュエータとして有効であることを示したものである。

【0029】

【発明の実施の形態】図1は、本発明による積層構造体の一例を説明するための要部構成図で、図中、11は基体、12は中間層、13は圧電セラミックス層で、基体11は製造工程中の最高温度に対して耐えうる材質のものであれば特に制約はないものの、シリコンウェハを用いた場合にはアルカリ性溶液にてエッチング加工をすることで、掘り形状の加工が施せることから、このような単結晶基体が望ましい。また、アクチュエータとしての圧電セラミックス層13はチタン酸バリウム、ピスマス層状構造の強誘電体材料群等もあるが、投入電界強度に対して効率の良い、鉛系圧電セラミックスが好ましい。電界印加により弾性的な変形を発生させる、所謂、電気-機械変換材料としては、前述のセラミックス材料があり、物理学上の分類としては圧電体、電歪材料、相転移材料等があるものの、ここでは簡略して圧電材料と称する。

【0030】鉛系圧電材料は、特に、鉛元素の基体への反応を防止しなければならない。特に、シリコンウェハを用いた場合、鉛は容易に反応し、鉛ガラスと称する500℃以下に融点を持つガラス体を形成してしまう。このガラス体の形成は基体11の形状を変形させる他、圧電体特性の甚だしい劣化を招く。従って、中間層（反応防止層）12としてはプロセス温度に耐え、かつ、その温度下においても基体、及び、鉛と反応しない材料が要求される。

【0031】図4は、エアロゾルガスジェットデポジション装置の一例を説明するための要部構成図で、図中、1はエアロゾル形成室（微粒子浮遊槽）、2は該エアロゾル形成室1内に収容された微粒子、3は該エアロゾル形成室1にキャリアガスを導入するガス導入管で、該ガス導入管3の図示しない端部はガス供給源に連結され、該ガス供給源から供給されたキャリアガスは、該ガス導入管3の先端部に設けられた孔3aから噴出され、該エアロゾル形成室1内の微粒子2を浮遊させる。

【0032】エアロゾルガスジェットデポジション法は、上述のごとくして、微粒子をガス中に混合してエアロゾル状にし、そのエアロゾルを成膜室（真空室）に導き、該成膜室において、該エアロゾルをノズルから噴出

して基板上に堆積して厚膜を形成するものである。

【0033】図4において、4は、上述のごとくして形成されたエアロゾルを、エアロゾル形成室1から成膜室6に導くためのエアロゾル搬送管（微粒子をキャリアガスと共に搬送する搬送管）、5は該エアロゾル搬送管4の先端に設けられたノズル、6は成膜室（真空室）、7は基板11を載置するためのステージ（基板保持装置）、8は成膜室（真空室）6を真空にするための真空ポンプで、図4に示す装置により、まず、浮遊槽1内に鉛系圧電セラミックス微粒子2を供給し、該浮遊槽1内にガス供給源よりキャリアガスとしてアルゴンガスをガス導入管3より導入し、孔3aより噴射させて微粒子2をエアロゾル状にせしめ、該微粒子2をキャリアガスとともに浮遊槽1内より搬送管4を介して真空ポンプ8で高真空に排気されている膜形成室6に搬送し、搬送管4の先端のノズル5より基板保持装置7に保持されている基板11上に噴射して、圧電セラミックス膜13を形成する。

【0034】また、パターン化された厚膜を得るために、ノズル5と基板11との間にメタルマスクを配置させることで、エッジ端部の形状を他の厚膜作製法より微細化に好ましい形状に形成することができる。例えば、圧電セラミックスペーストを用い、スクリーン印刷法にて転写・焼成形成した場合、印刷パターンの端部形状は曲率を持ったなだらかな形状をもたらす。これは基板とペーストの接触角、及び、ペーストの持つ表面張力の関数として示され、なだらかな形状は高密度化には不向きである。

【0035】一方、ノズルから噴射される微粒子流は流体の相似形として扱うことができ、中心部に最も流速の早い放物線的な分布を示し、流速の遅い部分をメタルマスクで遮光することにより、原理的には垂直の端部を有するプロファイルが形成できる。また、その具体的な例として特開平10-202171号公報や、Jpn. J. Appl. Phys. 36 (1997), 1159に、基板面に対し45°以上の高角にて形成されている。

【0036】前述の反応阻止層（中間層）12の材料としては、イットリア部分安定化ジルコニウム、アルミナ、マグネシア等の誘電体セラミックスや、導電性酸化物でも良い。特に、圧電体を上部、下部のサンドイッチ状の電極にて電界印加を行う場合、導電性材料は好ましい。この材料例としては、ストロンチウムルテニウム酸化物、バリウムフェライト、ランタンストロンチウムコバルタイト、及び、この同族複合酸化物である、コバルトの代わりに、マンガンを用いたものも有効である。また、高温酸化物超電導体も好ましい。

【0037】更に、白金と白金族からなる合金膜でも良い。白金は鉛反応に対して高温下での阻止能力は低い。例えば、白金-ロジウム合金は高温下での酸化ロジ

ウムの形成と、この形成層が鉛反応防止に寄与するので好適である。また、この機能を果たす材料としてはイリジウム、ルテニウムらとの白金合金も存在する。ただし、イリジウム酸化物は蒸気圧が高いため、熱履歴中での昇華が考えられ、プロセス温度に対応した材料群の選定が必要である。

【0038】白金-イリジウム中間層はスパッタリング法による膜形成が容易である。シリコンウェハ上に形成する場合は、シリコン酸化膜を表面に形成させ、その上に中間膜を配置させる。シリコン酸化膜は基体とアクチュエータ部の電気的絶縁を確保する他に、反応性に富むシリコン原子の反応防止効果も得られるので好ましい。このような基体上に白金系材料の薄膜を形成した場合、シリコン酸化膜が存在する場合も、存在しないシリコンウェハ上でも、これら材料は密着強度が十分でない。従って、クロム、チタン、タンタルや窒化チタン、窒化タンタル、窒化タンタルアルミニウム等の膜を密着層として形成するのが好ましい。また、前述の導電性酸化物と、白金合金膜の多層に配置することも有効である。従って、本発明における中間層12とは密着膜も含め各種鉛反応防止膜の複数からなる、基体11と圧電膜13の中間に配置される層を意味している。

【0039】次に、エアロゾルガスジェットデポジション法に用いられる鉛系圧電セラミックス微粒子に要求される事項について説明する。粒子の持つ反応性、すなわち、表面エネルギーは粒子径に反比例すること、また、最密充填したときの空隙率も粒径に反比例することにより、エアロゾルガスジェットデポジション法に用いられる粒子は、粒径の小さいことが望ましい。具体的には、粉体の評価物性値として、一般に、比表面積値が用いられるが、本手法での好ましい比表面積は $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である。また、セラミックスの粒径に換算すると $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下、好ましくは、 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 程、また、それ以下が好適である。

【0040】降り積もる微粒子を連続膜状に形成させるには、セラミックス粒子間の焼結を促進させることが必要である。これには、予め基体の予備加熱はもとより、粒子に焼結の容易性を付与することが要求される。この機能の付与は一般のセラミックス焼成においては、焼結助剤の添加として一般に用いられる。このときの焼結助剤としては、セラミックスの焼成温度以下において、焼結助剤の液相を形成し、液相による原子移動頻度を増加させることで焼結できるものであり、その要求される特性には、セラミックス本来の性質を劣化させてはならない。また、圧電セラミックス組成により最適な液相焼結助剤が存在する。また、このときの添加量にも適正值が存在し、後述するジルコン酸チタン酸鉛2成分系圧電セラミックスにおいては、微量の鉛-ホウ素-シリカ系ガラスや、ゲルマン酸鉛等が好ましく、また、マグネシウムニオブ酸鉛、ニッケルニオブ酸鉛、亜鉛ニオブ酸鉛な

どを第3の成分として含む、3成分系またはそれ以上の多元系圧電セラミックスには酸化リチウム、酸化ビスマスの等量混合助剤が最適である。

【0041】圧電セラミックスの微粒子は一般には組成に対応する酸化物や炭酸塩原材料を化学理論比に従い秤量、混合し、固相反応にて複合酸化物結晶体に形成し、これを粉砕することでセラミックス粉（これを仮焼粉と呼ぶ）を得ている。しかし、粉砕法による微粒子化には限界があり前述の $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粒径を有するものは一般に得にくい。または、粒径が広い範囲にわたって分布し、所望する粒径のみを得るには効率が悪い。

【0042】セラミックス仮焼粉を得る技術として前述の粉砕によるブレイクダウン法と、液相から化学反応にて合成するブルドアップ法がある。後者の方法として水熱合成法、蔎酸塩法、sol-gel法等がある。

【0043】水熱合成法とは、圧電セラミックスの組成に対応した各種塩化物を水酸化カリウム等の強アルカリ性水溶液に溶解させ、温度・圧力を加え、水熱反応にて粉体を合成する方法である。また、蔎酸塩法とは、共沈法とも呼ばれ、各種の鉛、チタン、ジルコニウムのイオンをアルカリ添加により同時沈殿させるものである。このときの沈殿物は原子レベルで均一に混合されているため、その後の比較的低温にて固相反応が進行し、超微粉が得られるものである。また、sol-gel法とは、金属アルコキシド化合物の加水分解と、仮焼より粉体を得るものであり、ジルコニウム、チタン、鉛の複合アルコキシド化合物を合成し、加水分解/析出させることで先の蔎酸塩法と同様に原子レベルでの均一な粒子が得られるものである。その外に多価アルコールを用いたベッチーニ法なども良い。

【0044】この中で、特に、水熱合成粉は出発材料が低コストであることや、 $400^\circ\text{C}$ 以下の合成温度にてJpn. J. Appl. Phys. 329B (1993)、4272に示されるように結晶粒端部での、結晶の不完全さが全く存在しないという特徴を有し、本発明において好ましい。

【0045】このような液相法による微粒子に、更に、前述の焼結助剤を添加した粉体を原料分として供する。この場合の焼結助剤添加には、各種の担持法があるが、好ましい形態は仮焼粉表面に均一に担持されていることである。担持法として広く用いられるものに含浸法がある。これは担持金属をイオンとして含む溶液に仮焼粉を加え、その後、溶液を乾燥させるものであり、簡便な手法であるものの、担持金属の形態は不均一になる。従って、仮焼粉表面でのみ選択的に析出させる方法が好ましい。この方法として、仮焼粉表面に存在する吸着水に着目し、この吸着水により反応を開始させるsol-gel反応が好適である。

【0046】例えば、ジルコン酸鉛、チタン酸鉛の2元系固溶体のセラミックス粉にゲルマン酸鉛を担持する場



合、担持体の比表面積に対応させた水を添加させ、ゲルマン酸鉛前駆体を添加する。この前駆体の合成は硝酸鉛をエチレングリコールに80℃にて溶解させ、鉛グリコラートを合成し、また、ゲルマニウムイソプロポキシドを加え、還流により鉛-ゲルマニウム複合体を合成する。これを前述の水吸着処理したセラミックス粉のトルエン分散溶液中に添加、酸性溶液を添加、その後、加熱処理による粉体表面での選択的加水分解反応により、表面担持させる。その後、限外濾過または減圧蒸留にて表面装飾粉を得る。

【0047】また、第3の成分として、ニッケルニオブ酸鉛を含むジルコン酸チタン酸鉛セラミックス粉では、同様に水吸着処理後、リチウムビスマス酸化物前駆体を添加する。この前駆体は硝酸ビスマス水和物とリチウムイソプロポキシドを同様にエチレングリコールに溶解し、同様の処理を行っても良い。

【0048】鉛系圧電セラミックスは主たる組成がジルコン酸鉛、チタン酸鉛の2元系固溶体や、第3の成分としてマグネシウムニオブ酸鉛、ニッケルニオブ酸鉛系、亜鉛ニオブ酸鉛等を少なくとも1種以上含むものや、ジルコン酸チタン酸ランタン鉛が好適である。また、ジルコン酸チタン酸鉛に0.5wt%以下のニオブ酸化物を添加したものや、他に、バリウム、ストロンチウム、アンチモン、スズ、マンガン等の酸化物を添加物とした材料が好ましい。

【0049】図2は、本発明による圧電アクチュエータの形態の一例を示す図で、図中、21はSi基板、22はSi酸化膜、23は鉛反応阻止剤、24はPZT系圧電膜を示し、このような形態のアクチュエータはバルク体の接合や、薄膜作製により従来報告されていたが、前者では100μmオーダーのもの、また、後者では1μm以下の場合がほとんどであり、その中間的な膜厚からなる構造体は実現されていなかった。従って、本発明による構造体はバルク体では実現の困難な領域でのアクチュエータとして有効である他に、圧力や加速度のセンサーとしても有効である。

【0050】また、図3は、上記アクチュエータを用い、液滴を噴出するノズルと、共通タンクからノズルまで流体を導く流路からなる部位を付加させたインクジェット機構例を示す図で、図中、31はSi基体、32はPt-Rh/TaN層、33はPZT圧電厚膜、34は層間絶縁膜、35は上部電極、36はインクジェット構成部で、周知のように、PZT圧電厚膜33を駆動して液室37内のインクを加圧してノズル38からインクを吐出するものである。

【0051】(実施例1) 図2は、本発明の第2の形態であるSi基体を用いた例を示す図で、前述のように、図中、21はSiウェハ、22は熱酸化膜、23は鉛反応阻止層、24はPZT圧電厚膜である。Siウェハ21は100、110ウェハのどちらでも良く、素子加工

の形状により選別される。熱酸化膜22はKOHアルカリ溶液による異方性エッチングに対してマスク層として作用する。また、必要に応じてマスク材として窒化珪素膜等も好適である。熱酸化膜22はRCA洗浄を施したSiウェハを水蒸気酸化雰囲気中950℃にて10時間の処理を行い1μmの膜厚に成長させた。鉛反応阻止層23として、本実施例ではイットリウムで部分安定化させたジルコニア膜をスパッタリング法により堆積した。イットリウムの割合は3mol%添加してある酸化物ターゲットを用い、アルゴンと酸素(酸素割合は5%)の混合ガスにてスパッタ製膜をした。基板温度500℃、スパッタ放電の投入パワーは約1.5W/cm<sup>2</sup>、2時間の製膜で膜厚0.5μmを堆積した。次に、通常的气体ジェットデポジションを行った。

【0052】図4に示した、エアロゾルガスジェットデポジション装置中、浮遊容器1に後述する微粒子2を設置し、ガス導入管3に配設されたガス導入バルブ3bを開放してガス供給源よりキャリアガス(ここではHeガスとした)を所定流速で浮遊容器1内に導入し、孔3aからガスを噴出させ、そのガス圧で容器1内の微粒子を舞い上がらせて微粒子とキャリアガスをエアロゾル状に混合させる。続いて、ガス搬送管4に接続されているバルブ(図示せず)を開放し、容器1のガス圧を2atmに維持すると、容器1と膜形成室6との差圧により容器1内の微粒子2はキャリアガスとともに搬送管4を通して膜形成室6に搬送される。膜形成室の圧力は300Paとした。

【0053】使用したPZT仮焼粉は堺化学社製のPZT-LQ材でBET法による比表面積は2m<sup>2</sup>/g、また、粒径分布測定による平均粒径は0.2μmであった。前述の基板11を装置6中700℃に加熱し、ノズル5の開孔面積は0.6×2mm、ノズル-基板間距離を5mm、その中間の位置に遮蔽用のメタルマスクを配置し、噴射堆積を行った。堆積は一軸のみを走査させることにより、島状の厚膜を得た。堆積処理時間10分で23μmに至った。比較例としてジルコニウム中間層を配置していない基板にて作製を行った。走査型電子顕微鏡にて膜の断面を観察したところ、中間膜のない試料では膜/基板界面が鉛反応に起因して、明瞭でなく、反応の形跡が電子像コントラストとして確認された。これは堆積中の基板温度700℃においても鉛反応が進行し、鉛ガラスの生成が生じたためである。一方、中間膜ありの試料では、界面が明瞭であり反応は阻止されていた。

【0054】(実施例2) ストロンチウムルテニウム酸化膜を中間層として、実施例1と同様の実験を行った。膜はストロンチウムルテニウムセラミックターゲットを用い、アルゴンと酸素(酸素割合は5%)の混合ガスにてスパッタ製膜をした。基板温度500℃、スパッタ放電の投入パワーは約1.5W/cm<sup>2</sup>、2時間の製膜で膜厚0.3μmを堆積した。この試料においては下部電極



としてストロンチウムルテニウム酸化膜が使用できるので、ジェットデポジションしたPZT膜上に電極を配置させることにより、誘電体膜としての特性が測定できる。

【0055】上部電極を製膜し、静電容量の測定を行い比誘電率を算出した。この粉体を通常法で焼成した場合、比誘電率は1200の値を示す。この試料の比誘電率は900になっていた。堆積膜の構造を観察したところ部分的に空孔が存在し、この空隙による誘電率の低下が考えられる。しかし、界面には鉛反応層の形成はなかった。

【0056】(実施例3)白金-ロジウム合金膜を中間層として採用し、実施例2と同様の実験を行った。比較のためにロジウムを含まない白金膜試料も作製した。これら金属系膜は、スパッタリング製膜の時間を大幅に短くできる利点を有する。熱酸化膜を成長させた基板に密着層として窒化タンタル膜を500Å堆積し、その後、白金膜、白金-ロジウム膜を0.3μm製膜する。製膜はスパッタリングにより周知の条件にて実施した。白金-ロジウム膜は製膜後、酸素雰囲気中、500℃にて加熱処理を施した。これら下地にPZTの製膜を行った。

【0057】得られた膜の比誘電率は白金-ロジウム/窒化タンタル中間層の試料で930、白金/窒化タンタル中間層の試料は630であった。後者の試料では中間層/基板界面に鉛ガラスの形成が若干認められた。両者の比誘電率の違いは、反応が進行した白金/窒化タンタルの方はPZT/中間層界面での低誘電率層の形成に起因していた。また、ロジウムの濃度としては5~30wt%の範囲で鉛反応阻止能力が確認された。

【0058】(実施例4)実施例3にて良好な結果をもたらした白金-ロジウムを含む中間層を配置した基板を用いて、エアロゾルガスジェットデポジション法にふさわしい、セラミックス粉の検討を行った。実施例3に示した試料の空隙率は35%程であり、PZT粒子と空隙の複合体として扱った場合、空隙とPZT粒子の結合形態が6割の並列接続と、3割の直列接続からなる複合体であると仮定すると、比誘電率が930程になることが判明した。従って、空隙を如何に減少させるかが重要になる。

【0059】市販のPZT粉は光学的粒径測定による粒度分布は0.2μmから8μm程の粒子が存在しており、この粒子を分級して、0.2μm以下、0.5μm以下、1μm以下、3μm以下、3μm以上と粉体を揃え製膜した。また、助剤として本実施例では比表面積30m<sup>2</sup>/gのシリカガラスを4wt%添加している。PZT堆積時の基板温度は750℃である。走査型電子顕微鏡にて膜の断面観察を行い空隙率を測定した。その結果を表1に示す。

【0060】

【表1】

	シリカなし	シリカ4wt%
0.2μm以下	31%	12%
0.5μm以下	35%	16%
1.0μm以下	40%	25%
3.0μm以下	42%	38%
3.0μm以上	47%	35%

表1

【0061】助剤添加により飛躍的な緻密性が確保された。特に、この助剤を用いれば1.0μm以下からなる粒子を用いても、助剤無添加0.2μm以下粒子を用いたものより緻密になっている。シリカの働きは基板温度に衝突のエネルギーが付加され、容易に液相を発生させる。この液相がPZT粒子中の原子の移動、すなわち、粒界部の接触面積を増加させることと、反応による原子移動のエネルギーを低下させる相乗効果により易焼結性を実現させるものである。従って、この助剤の寄与でいうある程度のPZT粒子間の凝縮性が乏しい3μm相当のPZT実験系では極端に焼結性が減少してしまう。また、本実施例では基板温度を750℃にしたが、それ以上の温度、または、堆積後のポストアニール処理により、PZT膜の緻密性が向上することはいうまでもない。

【0062】(実施例5)通常の固相反応と粉碎による仮焼粉は広い粒度分布を持ち、その中から限られた粒径以下のものに分級することは、作業の煩雑さ以外に収率の低下を招く。従って、液相法によるPZT粉体の合成が好ましい。水熱合成による粉体作製は古くから窯業の分野においてはなされており、本実施例でも、この作製を試みた。硝酸鉛、塩化ジルコニル八水和物、四塩化チタン、塩化ニオブ化合物の水溶液を所望する割合にて作製する。ここで各組成はPZT(52/48)になるように、またニオブは0.5wt%とした。その後、水酸化カリウムを加え水熱反応を実施した。その後、フィルターによる捕獲をし、カリウムイオンを100ppm以下になるまで水洗を行った。このようにして得られたPZT粉体の比表面積は14m<sup>2</sup>/gに至った。その平均粒径は0.2μmであった。

【0063】前述の実施例4では焼結助剤にシリカ微粒子を用いて空隙率の減少を示したが、シリカガラス体は強誘電性の低下を招くため、助剤としては特性劣化を招くことなく、液相焼結を進行させる必要がある。助剤の適正化は後述の実施例6にて示すが、その添加方法も問題であった。すなわち、全体的には4wt%の添加量であっても、シリカ粒子近傍では4wt%以上であることは容易に類推され、換言すれば、このような添加法は微視的に見れば不均一になっている。従って、助剤はPZT微粒子の表面にのみ均一に担持されなければならない。

【0064】その方法としてシリカを以下のように担持させた。PZT粉末に対し表面に50Åの吸着水層が形

成されたと仮定し、比表面積から算出される水を添加し、その後、テトラエトキシシランのメトキシエタノール溶液を加える。テトラエトキシシラン1モルからシリカ1モルが形成されるという比例に基づき、適正量を添加した。混合溶液を80℃に加熱攪拌し、粉体が溶液中に均一に分散してきた後、 $pH=3.5$ の塩酸水溶液を添加し加水分解を終了させた。次に、限外濾過により粉体を取り出し、乾燥させ担持処理を終了させた。この粉体を透過型電子顕微鏡で観察したところ、PZT粒子の表面に、アモルファス状のシリカ層が確認でき、このようなアルコキシド化合物を用いた表面修飾が可能であることを確認した。

【0065】(実施例6) 強誘電性劣化を招くことなく、低温にて液相を形成する助剤の最適化をバルク体試料にて確認した。助剤が $Pb_5Ge_3O_{11}$ の場合、硝酸鉛、ゲルマニウムイソプロポキシドをエチレングリコールに80℃にて溶解し、前駆体溶液を得る。また、同族の助剤である $Pb_5Ge_{2.8}Si_{0.4}O_{11}$ の場合にはテロ

ラエトキシシランを加える。また、多元系になった場合はメトキシエタノールを共通溶媒として用いても良い。また、 $Pb_2SiO_4$ も同様の出発材料が類推される。Li/Bi酸化物の場合はリチウムイソプロポキシド、硝酸ビスマス水和物等を利用した。水添加粉体はトルエン溶液に加え、その後、助剤前駆体溶液を徐々に添加し、粉体表面での加水分解反応を進行させる。そのために、溶液を80℃に加熱し、反応の終点にて $pH=3.5$ の塩酸水溶液を加えた。これら化学装飾したトルエン溶液中のPZTセラミックス粉は減圧蒸留により溶媒成分を除去し、最終的には180℃にて乾燥を行った。

【0066】助剤の添加濃度を最大4wt%とし各種セラミックス材料と助剤の組み合わせ実験を実施した。バルク試料で相対密度95%を得る焼結温度を表2に示す。また、同様な組み合わせで比誘電率の結果を表3に示す。

【0067】

【表2】

	PZT-0.5Nb	PMN-PZT	PNN-PZT	PNN-PZN-PZT
助剤なし	1200	1100	1050	1050
PGO (0.5wt%)	900	850	900	900
PGO (1.0wt%)	850	850	900	900
PGO (2.0wt%)	850	900	850	850
PGO (4.0wt%)	750	850	800	800
Li/Bi (0.5wt%)	1000	850	850	850
Li/Bi (1.0wt%)	1000	850	800	850
Li/Bi (2.0wt%)	950	850	800	800
Li/Bi (4.0wt%)	950	800	750	800
PBS (0.5wt%)	1100	1050	1000	1000
PBS (1.0wt%)	1050	1050	1000	1000
PBS (2.0wt%)	1050	1050	950	950
PBS (4.0wt%)	1000	1000	950	950

表2セラミック焼成と助剤量、及び添加量と相対密度の関係

(表中のPBSは、 $PbO-B2O5-SiO_2$  glass の略)

【0068】

【表3】

	PZT-0.5Nb	PMN-PZT	PNN-PZT	PNN-PZN-PZT
助剤なし	1200	3800	5100	4200
PGO (0.5wt%)	1100	3000	4200	3300
PGO (1.0wt%)	1100	3100	4050	3100
PGO (2.0wt%)	1040	2950	3860	3050
PGO (4.0wt%)	800	2200	3420	2800
Li/Bi (0.5wt%)	1050	3800	5000	3900
Li/Bi (1.0wt%)	1050	3500	4750	3580
Li/Bi (2.0wt%)	820	3500	4680	3500
Li/Bi (4.0wt%)	760	2800	3800	3100
PBS (0.5wt%)	1050	3100	4120	3200
PBS (1.0wt%)	980	3000	4000	3000
PBS (2.0wt%)	850	2600	3600	2700
PBS (4.0wt%)	730	2500	3500	2200

表3セラミック組成と助剤種、及び添加量と比誘電率の関係

(表中のPBSは、 $\text{PbO-B2O5-SiO}_2$  glass の略)

【0069】表2より全ての助剤に対し焼成温度の低温化が認められた。また、PZTセラミックス組成に対し有効な助剤が存在し、添加量の増加に伴い焼結温度は更に減少する傾向にある。一方、表3より、助剤添加量の増加は材料本来の持つ比誘電率の減少を示し、この観点より、添加量は4wt%以下、好ましくは、2wt%以下が好ましい。

【0070】図5に、PGO 1wt%添加PZT粉の950℃焼成品における、焼結助剤の分布を測定したものを示す。EPMA分析によるGe元素の分布を示している。このように助剤は焼結後、特に、粒界部に偏析している。また、このことは、本発明による圧電セラミックス厚膜には、その助剤が焼結後も膜に分布していることを示すものである(図6(A)、図6(B)にセラミックス組織の例を示す)。

【0071】(実施例7) 前述のセラミックス組成で、特に、好ましい領域は、PMN-PZTでは、 $0.375\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.625\text{Pb}(\text{Zr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6})\text{O}_3$  近傍組成や、 $0.125\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.875\text{Pb}(\text{Zr}_{0.54}\text{Ti}_{0.46})\text{O}_3$  近傍組成、または、Pb元素をBaまたはSrで最大20%置換した組成が、PNN-PZTでは、 $0.5\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.5\text{Pb}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$  近傍組成が、PZN-PNN-PZTでは、 $0.25\text{PZN}-0.10\text{PNN}-0.65\text{Pb}(\text{Zr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4})\text{O}_3$  近傍組成が、圧電定数が高かった。

【0072】PNN-PZTの仮焼粉は以下のように作製した。NNO、ZTOは水熱合成反応により平均粒径0.1μmのものを得た。次に、硝酸塩法にて酸化鉛前駆体を含む溶液に前述の各酸化物を分散させ、アルカリを加えることにより沈殿させ、その後、650℃にて固相反応を進行させた。その後、エタノール溶液中にてボールミル粉碎を行った。粉碎後の乾燥工程にて1次粒子

の凝集が発生する。これを防ぐために微量のタールを添加した。

【0073】次に、実施例6に示した方法でLi/Bi焼結助剤の担持を行った。白金-ロジウム/窒化タンタル中間層を配置した熱酸化膜付きSiウェハに製膜した。このときの基板温度は750℃である。所望する膜厚を堆積した後、大気中850℃、1時間の熱処理を行った。得られた膜の空隙率は15%程であり、また、比誘電率は4300に至った。この膜を分極処理(室温にて電界強度30kV/cm、60分)し、圧電特性をインピーダンスの共振-反共振測定より実施した。膜厚は40μmであり、厚み縦振動による共振周波数は45MHzに測定された。バルク体のそれが50MHzに存在するので、空隙による弾性コンプライアンスの増加が、この差を発生させているものの、従来にない特性を示すに至った。

【0074】(実施例8) 実施例7にて圧電性を示すPNN-PZT厚膜を以下のように加工した。予め島状に堆積したPNN-PZT厚膜25μmの裏面からSiウェハのエッチングを行う。Siウェハの膜厚は400μmに研磨したものを用い、熱酸化膜は2μm成長してある。KOH 25wt%、80℃にて異方性エッチングを行う。このときのマスク材としてKOHの熱酸化膜とSiに対する溶解速度の差より、熱酸化膜厚が決定される。積層構造体の裏面にフォトリソグラフィによりレジストパターンを開孔させ、フッ酸、弗化アンモニウム緩衝溶液にて、熱酸化膜を溶解し、エッチングにて掘り加工を施したいSi面を露出させる。フォトリソレジストを除去した後、前述の異方性エッチング条件にてエッチング処理を行う。掘り深さは、本実施例では浸漬時間の管理のみで行い、約150分処理を行った。このとき、圧電膜を堆積してある基板表側は、Oリング等の治具を用い、KOHに浸らないように工夫してある。この条件にて得られたSiの梁部分の厚さは10μmであった。

【0075】今回作製した厚膜の形状は縦横1.8mmの島状厚膜であり、Siエッチングにより形成した梁面積は3.6mmの正方形である。圧電特性として同様に共振-反共振法にて測定したところ長さ方向の振幅による共振点は400kHzに観測され、アクチュエータとしての機能を有することがいえる。

【0076】(実施例9)図3は、インクジェット構成例を示す図で、工程は大きく2つに分けられ、1つはSi基体の掘り加工、もう1つは圧電体素子の形成である。熱酸化膜を2μm成長させたSi基体上に、rfマグネトロンスパッタ法により、基板温度250℃にて窒化タンタル膜を堆積する。製膜時のスパッタ圧力: 0.1Pa、スパッタガス: Ar+5%N<sub>2</sub>、投入パワー密度: 3.1W/cm<sup>2</sup>、にて膜厚500Åを堆積させた。次に、白金-ロジウム合金(ロジウム濃度30wt%)を同様にスパッタ製膜する。その後、ロジウム酸化物形成処理としてのアニールを大気中にて実施した。ガスジェットデポジションによりPNN-PZT, 1wt%Li/Bi助剤添加粉を使用し、基板温度750℃にて15分の製膜を行い、25μmの堆積膜を得る。次に、膜緻密性をあげるための熱処理を850℃、1時間行った。層間絶縁膜は感光性ポリイミドを用い、所望する箇所に開孔させ、その後、上部電極を堆積させる。このときの形成法にはステンレス薄板にパターン開孔したいわゆるメタルマスクを基板と整合させ、マグネトロンスパッタ法にてCrを100nm、続いてAuを600nm堆積した。次に、Si掘り加工(この掘りに閉塞板を接合することで吐出させるべきインク液体が設置されるので、単に液室加工とも呼ぶ)を実施した。板厚400μmの(110)Siウェハに耐エッチング層として2μm熱酸化膜を形成したことは前述の通り、所望する箇所をホトリソグラフィ・エッチングにより開孔させた後、梁厚さ相当のSiエッチングを行う。熱酸化膜のエッチングはフッ酸と弗化アンモニウムの水溶液からなるバッファードフッ酸にて処理を行った。

【0077】本実施例においては梁厚さを10μmとし、従って、10μmのエッチングをKOH水溶液、濃度25wt%、にて実施し、次に、素子形成用の第2のリソグラフィ・エッチングを行い、開孔部390μm、をエッチングする。エッチングの終点は先に10μm掘っていた箇所が貫通することで判断できる。このように加工したアクチュエータ部に閉塞板、ノズル板、共通液室などの加工を施すことでインクジェットアクチュエータができる。

【0078】アクチュエータ特性は電界を印加したときの梁構造体の変形量を変位計にて測定することで評価した。短辺長200μm、奥行き1600μmの梁上に、PNN-PZT厚膜は短辺長150μm、奥行き1200μmの寸法で積層されている。分極処理後0-25Vのパルス状電圧を印加させたとき、梁中央部の変位は

0.21μmの撓み変形を示した。また、この撓み変形の周波数依存性は40kHzまで一定であった。このことは90dpiのヘッド集積度のインクジェットアクチュエータとしての仕様を十分満足していることがいえる。

【0079】

【発明の効果】請求項1の発明は、Si基体と、該Si基体の上に鉛原子に対する反応阻止機能を有する中間層と、該中間層の上に鉛を含む圧電セラミックスとからなる積層構造体で、前記圧電セラミックスの膜は、超微粒子材料をノズルを通して前記Si基体上に噴射し堆積させて微細形状物を形成する、エアロゾルガスジェットデポジション法により形成されているので、エアロゾルガスジェットデポジション法により鉛系圧電セラミックス厚膜を得るときに、Si基体との中間に鉛反応防止層を設けることにより、良好な圧電特性を示す厚膜の作製が可能になった。

【0080】請求項2の発明は、請求項1の発明において、前記反応阻止機能を有する中間層が金属材料もしくは/または酸化物材料からなり、該中間層が単層または複数層から構成されているので、中間層の機能として導電性かつ鉛阻止能を有する材料を用いることで、電極形成工程を省略でき、また、良好な圧電特性を示す厚膜の作製が可能になった。

【0081】請求項3の発明は、請求項1または2の発明において、前記中間層を構成する少なくとも1つの膜が誘電性酸化物や白金と白金族元素からなる合金膜群から選ばれるので、特に、金属系材料を反応防止層にすることで製膜におけるスループットの向上に至り、また、良好な圧電特性を示す厚膜の作製が可能になった。

【0082】請求項4の発明は、エアロゾルガスジェットデポジションにより形成される鉛系圧電セラミックスの原料粉が1μm以下の微粒子からなり、かつ、焼結助剤を担持しているので、エアロゾルガスジェットデポジション法に最も適する粉体を提供することができた。

【0083】請求項5の発明は、請求項4の発明において、前記微粒子は水熱合成法から作製された粉体であり、かつ焼結助剤として構成される担持元素のうち、少なくとも1つまたは複数は液相法により形成され、その担持量が鉛系圧電セラミックス粉に対し重量比で4wt%以下で担持されているので、その粉体を安定して供給する作製法、ならびに、助剤の添加量の適正化を行い、工程の安定性、再現性の改良に至った。

【0084】請求項6の発明は、請求項4の発明において、前記焼結助剤として、Ge, Si, Li, Bi, B, Pbの元素の中から少なくとも1種以上の元素が用いられるので、各種圧電性の異なる典型的な圧電セラミックスにおいて、助剤の整合を行い、良好な圧電特性を示す厚膜の作製が可能になった。

【0085】請求項7の発明は、鉛系圧電セラミックス

堆積膜の組成は、主たる化学組成が  $\text{PbZrO}_3$ 、 $\text{PbTiO}_3$  の2元系固溶体からなるもの、もしくは/または第3成分として  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 、 $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 、 $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  の中から少なくとも1つ以上を含む3元系以上の成分を含み、かつ膜中に請求項6の記載の助剤元素を含むことを特徴としたので、圧電セラミックスの組成に関して適正化を行い、また、良好な圧電特性を示す厚膜の作製が可能になった。

【0086】請求項8の発明は、請求項1乃至7のいずれかの発明において、鉛系圧電セラミックスの膜からなる積層体において、該積層体がSi基板を加工することにより形成されるので、このような構造体を今までにない膜厚領域でのアクチュエータの展開を示した。

【0087】請求項9の発明は、請求項8の発明における、アクチュエータに、液滴を噴射するノズルと、供給タンクから前記ノズルまで液体を導く流路とからなる部位を付加し、前記ノズルから電気信号に応じて液滴を噴射させるようにしたので、アクチュエータの展開の1つとしてインクジェットプリンターヘッドに特に有効であることを示した。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明による積層構造体の一例を説明するための要部構成図である。

【図2】 本発明による圧電アクチュエータの形態の一例を示す図である。

【図3】 図2に示したアクチュエータを用いた、インクジェット機構の例を示す図である。

【図4】 エアロゾルガジェットデポジション装置の一例を説明するための要部構成図である。

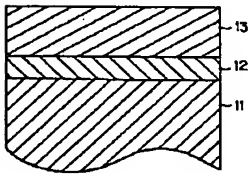
【図5】 PGO1wt%添加PZT粉の950℃焼成品における、焼結助剤の分布を測定したものを示すである。

【図6】 セラミックス組織における焼結助剤の分布例を示す図である。

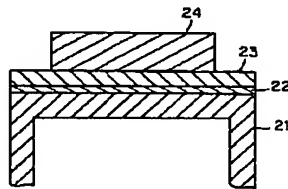
#### 【符号の説明】

1…エアロゾル形成室、2…微粒子、3…ガス導入管、4…エアロゾル搬送管、5…ノズル、6…成膜室、7…基板保持装置、8…真空ポンプ、11…基板、12…中間層、13…圧電セラミックス層、21…Si基板、22…Si酸化膜、23…鉛反応阻止剤、24…PZT系圧電膜。

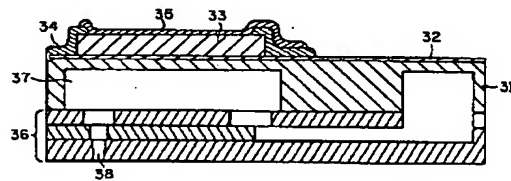
【図1】



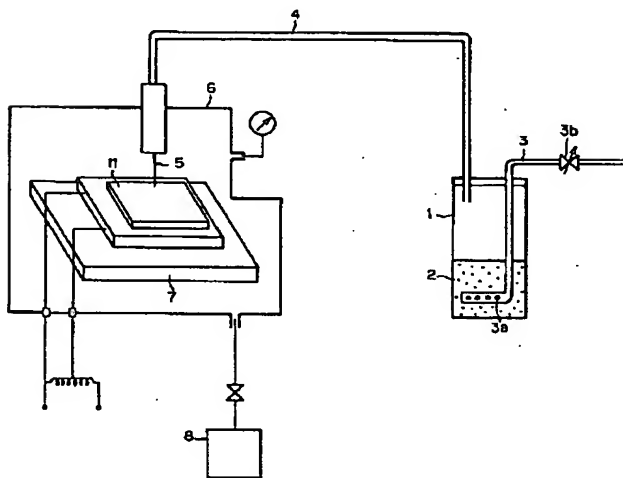
【図2】



【図3】



【図4】



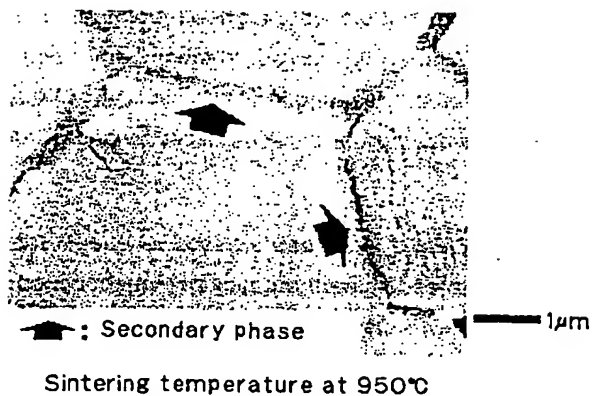
【図5】



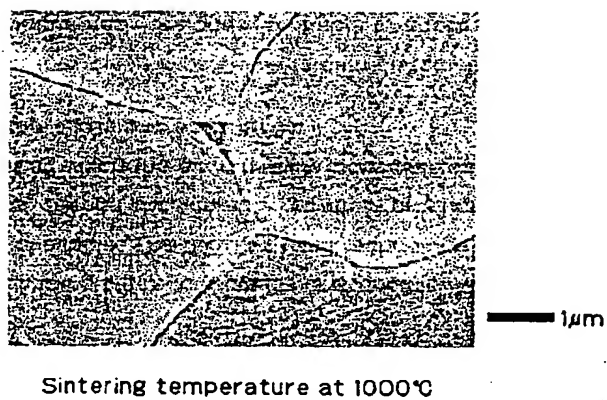
Sintering temperature at 950°C

【図6】

(A)



(B)



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

ターミナル (参考)

C 0 4 B 35/49

C 2 3 C 28/04

C 2 3 C 4/10

14/08

K

28/04

B 4 1 J 3/04

1 0 3 A

H 0 1 L 41/08

H 0 1 L 41/08

D

41/187

41/18

1 0 1 D

// C 2 3 C 14/08

1 0 1 F

( 4 ) 100-328223 ( P 2000-32JL8

(72)発明者 明渡 純

茨城県つくば市並木1丁目2番地 工業技  
術院機械技術研究所内

Fターム(参考) 2C057 AF93 AG44 AP14 AP53 BA03  
BA14

4G031 AA03 AA11 AA12 AA23 AA26  
AA27 AA32 AA39 BA10 CA03  
CA08 GA02 GA03 GA04 GA05  
GA18

4K029 AA06 AA26 BA50 BB02 BC00  
BD03 CA00 FA01 HA02 JA06

4K031 AA06 AB02 AB03 CB01 CB12  
CB14 CB16 CB42 DA08 FA01

4K044 AA11 AB10 BA08 BA12 BB01  
BB03 BC14 CA23 CA29 CA53  
CA62